

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-183312

(43)Date of publication of application : 03.07.2003

(51)Int.Cl.

C08F 2/44

C08F 2/22

C09D 11/00

C09D201/00

(21)Application number : 2001-379699

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 13.12.2001

(72)Inventor : HOSHINO TOYOMASA

MORITA MAKOTO

NEMOTO AKIHITO

MURATA YUKICHI

ISHIDA YOSHIORI

(54) RESIN FINE PARTICLE CONTAINING DYE AND DISPERSION LIQUID THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin fine particle containing an oil-soluble dye and a dispersion liquid thereof.

SOLUTION: The resin fine particle is prepared by an emulsion polymerization of an ethylenic monomer in water or a liquid mainly composed of water in the presence of a methine dye having a specified structure, a surface active agent and a water soluble polymerization initiator, wherein 0.1 wt.% or more of the methine dye is contained in the resin fine particle.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-183312
(P2003-183312A)

(43) 公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース(参考)
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	B 4 J 0 1 1
2/22		2/22	4 J 0 3 8
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 9
201/00		201/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-379699(P2001-379699)

(22) 出願日 平成13年12月13日(2001.12.13)

(71) 出願人 000003968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 星野 豊正

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 森田 真

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 染料含有樹脂微粒子及びその分散液

(57) 【要約】

【課題】 油溶性染料を含有する樹脂微粒子及びその分散液を提供する。

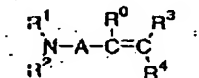
【解決手段】 水または水を主体とする液中にて、特定の構造を有するメチン系染料、界面活性剤、及び水溶性重合開始剤の存在下にエチレン性単量体を乳化重合してなる樹脂微粒子であって、メチン系染料が樹脂微粒子中に0.1重量%以上含有されていることを特徴とする樹脂微粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水または水を主体とする液中にて、下記一般式（I）で表されるメチン系染料、界面活性剤、及び水溶性重合開始剤の存在下にエチレン性単量体を乳化重合してなる樹脂微粒子であって、メチン系染料が樹脂微粒子中に0.1重量%以上含有されていることを特徴とする樹脂微粒子。

【化1】

一般式（I）



（式中、環Aは置換基を有してもよい芳香環或いはヘテロ環を表し、 R^1 、 R^2 は水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基を表すか、環Aと結合して5及び6員のヘテロ環を形成する基であってもよく、更に R^1 、 R^2 が結合している窒素原子と一緒に5及び6員のヘテロ環を形成する基であってもよく、 R^3 、 R^4 は電子吸引基を表すか、或いは隣接する炭素原子と共に結合して環を形成する基を表し、 R^0 は水素原子或いは電子吸引基を表す。）

【請求項2】 体積平均粒径（DV）が5nm以上200nm以下であり、且つ、体積平均粒径（DV）と個数平均粒径（DN）との関係が、 $1 \leq DV/DN \leq 1.5$ であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂微粒子。

【請求項3】 請求項1又は2の樹脂微粒子が水または水を主体とする液中に乳化分散されてなる樹脂微粒子分散液。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかに記載の樹脂微粒子分散液を用いたインク。

【請求項5】 請求項1乃至3のいずれかに記載の樹脂微粒子分散液を用いた塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は樹脂微粒子及びその分散液に関する。さらに詳しくは、特定のメチン系染料を含有する樹脂微粒子およびその分散液に関する。

【0002】

【従来の技術】 染料や顔料が含有した樹脂微粒子の調製法としては、懸濁重合・乳化重合を行って着色樹脂微粒子を得る方法や無色の樹脂微粒子を染料で染色する方法などが提案されている。また、近年ではマイクロエマルジョン重合法またはミニエマルジョン重合法の利用も新規提唱されている。これらの樹脂微粒子は、従来より、塗料、接着剤、表面処理剤、インク、トナーその他の用途として広く利用されている。

【0003】 まず、懸濁重合法で得られた着色樹脂微粒子は、平均粒径が約5 μ m以上の微粒子が得られ、塗料・インキ用の着色剤としては大きすぎて適さない。そこで近年、マイクロエマルジョン重合法またはミニエマルジョン重合法による着色微粒子の調製法が提案されているが、得られる着色樹脂微粒子径を小さくし、且つ粒径分布を狭くする目的で、超音波等の撹動を加えるなどの煩雑かつモノマー油滴径の調製再現性を得るには不安定要因を抱えるモノマー滴調製工程を得る必要がある。

【0004】 上記方法論に対して、乳化重合法は、ミセルに順次重合物が入る形で樹脂微粒子が形成されるが、確率的に、どのミセルにも均等に重合物が入ることとなるので、樹脂微粒子の粒径分布は、懸濁重合法やミニエマルジョン重合法もしくはマイクロエマルジョン重合法による場合より狭く、且つ平均粒子径を5nm程度から500nm程度までの間で合目的的に調製することが容易である。

【0005】 しかしながら、乳化重合による染料や顔料種の樹脂微粒子内への含有化例として、特公昭52-29336、特開平10-251567、特開2000-154341等の実施例が存在するが現在まで特に利用可能な染料種の明確な指針が存在せず、乳化重合による染料や顔料を樹脂微粒子中に含有させる研究・開発例が少ない実状がある。つまり、乳化重合法では調製樹脂微粒子の粒径分布が狭く、且つ粒径制御が容易である反面、選択しうる染料範囲が限られているのが実状であった。それは、乳化重合で染料を樹脂微粒子中に含有しようとした場合、どのような構造の染料が適しているのかが明確になっていない事情に起因している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は乳化重合法の特徴を十二分に生かしつつ、適切な染料を選択して染料含有樹脂微粒子を得ることを目的とする。

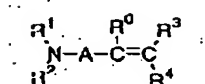
【0007】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記一般式（I）で表されるメチン染料の存在下に乳化重合を行えば、赤から青の色相を呈する粒径分布の狭い小粒子径着色微粒子を実用的に作製することが可能であることを見出した。即ち、本発明の要旨は水または水を主体とする液中にて、下記一般式（I）で表されるメチン系染料、界面活性剤、及び水溶性重合開始剤の存在下にエチレン性単量体を乳化重合してなる樹脂微粒子であって、メチン系染料が樹脂微粒子中に0.1重量%以上含有されていることを特徴とする樹脂微粒子に存する。

【0008】

【化2】

一般式 (I)



【0009】(式中、環Aは置換基を有してもよい芳香環或いはヘテロ環を表し、 R^1 、 R^2 は水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基を表すか、環Aと結合して5及び6員のヘテロ環を形成する基であってもよく、更に R^1 、 R^2 が結合している窒素原子と一緒に5及び6員のヘテロ環を形成する基であってもよく、 R^3 、 R^4 は電子吸引基を表すか、或いは隣接する炭素原子と共に結合して環を形成する基を表し、 R^0 は水素原子或いは電子吸引基を表す)

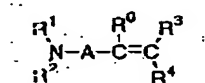
【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の樹脂微粒子は、下記一般式(I)で表わされるメチン染料を含有しており、その分散液は該樹脂微粒子を水または水を主体とする液中に分散、乳化してなるものである。

【0011】

【化3】

一般式 (I)



【0012】(式中、環Aは置換基を有してもよい芳香環或いはヘテロ環を表し、 R^1 、 R^2 は水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアル

ケニル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基を表すか、環Aと結合して5及び6員のヘテロ環を形成する基であってもよく、更に R^1 、 R^2 が結合している窒素原子と一緒に5及び6員のヘテロ環を形成する基であってもよく、 R^3 、 R^4 は電子吸引基を表すか、或いは隣接する炭素原子と共に結合して環を形成する基を表し、 R^0 は水素原子或いは電子吸引基を表す。)

R^1 、 R^2 のアルキル基及びアルケニル基としてはアルキル又はアルケニル部分の炭素数として炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐鎖状で置換若しくは非置換のアルキル基及びアルケニル基が挙げられ、 R^1 、 R^2 のアリール基としては置換基として炭素数1～8のアルキル基若しくはアルコキシ基、ハロゲン原子、フッ素置換アルキル基を有していてもよいフェニル基が挙げられ、 R^1 及び R^2 のシクロアルキル基としては炭素数5～10のシクロアルキル基が挙げられる。

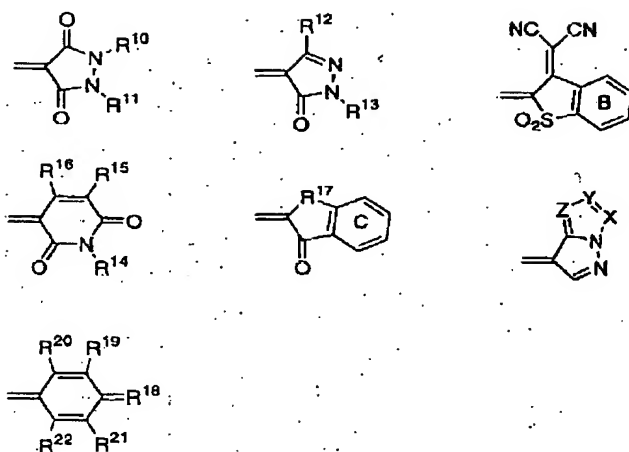
【0013】 R^0 、 R^3 、 R^4 の電子吸引基としてはシアノ基、 $COOR^5$ 基、 $COONR^6R^7$ 基、 COR^8 基、 $CR^9=C(CN)_2$ 基等が挙げられ、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は水素原子、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状で置換されていてもよいアルキル基、炭素数1～12の置換されていてもよいアルケニル基、置換基として炭素数1～8のアルキル基もしくはアルコキシ基、ハロゲン原子、フッ素置換アルキル基を有してもよいフェニル基、アリール基、炭素数5～10のシクロアルキル基であるのがよい。 R^9 は水素原子、シアノ基、置換基として炭素数1～8のアルキル基もしくはアルコキシ基、ハロゲン原子、フッ素置換アルキル基を有してもよいフェニル基を表す。

【0014】 R^3 と R^4 が隣接する炭素原子と共に結合して形成するヘテロ環としては下記のもの

【0015】

【化4】

一般式 (I)



【0016】が挙げられ、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} は、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状で置換されていてもよいアルキル基、炭素数1～12の置換されていてもよいアルケニル基、置換基として炭素数1～8のアルキル基もしくはアルコキシ基、ハロゲン原子、フッ素置換アルキル基を有してもよいフェニル基、アリル基、炭素数5～10のシクロアルキル基であるのがよい。 R^{12} は水素原子、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状で置換されていてもよいアルキル基、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状で置換されていてもよいアルコキシ基、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状で置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換基として炭素数1～8のアルキル基もしくはアルコキシ基、ハロゲン原子、フッ素置換アルキル基を有してもよいフェニル基、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状で置換されていてもよいアルキルアミノ基を表し、 R^{15} はシアノ基、アミノカルボニル基を表し、 R^{16} は水素原子、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐鎖状の置換されていてもよいアルキル基を表す。 R^{17} はカルボニル基、酸素原子又は硫黄原子を表し、環B及びCは置換基として炭素数1～8の置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～8の置換されていてもよいアルコキシカルボニルアミノ基、炭素数1～12の置換されていてもよいアリールオキシカルボニルアミノ基、炭素数1～8の置換されていてもよいシクロアルキル基を有していてもよいベンゼン環を表し、X、Y、Zは窒素原子あるいはC- R^{23} （但し、 R^{23} は水素原子、シアノ基、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状で置換されていてもよいアルキル基、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状で置換されていてもよいアルコキシ基、炭素数5～10のシクロアルキル基、置換基として炭素数1～8のアルキル基もしくはアルコキシ基、ハロゲン原子、フッ素置換アルキル基を

有してもよいフェニル基もしくはフェノキシ基を表す)基であるのがよい。 R^{18} は酸素原子もしくはC(CN)₂基を表し、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} は水素原子、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状で置換されていてもよいアルキル基、ハロゲン原子、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状で置換されていてもよいアルキルカルボニルアミノ基もしくはアルコキシカルボニルアミノ基、置換されていてもよいアリールカルボニルアミノ基もしくはアリールオキシカルボニルアミノ基、炭素数5～10のシクロアルキルカルボニルアミノ基を表し、 R^{21} と R^{22} は結合して5員環あるいは6員環の環を形成する基であってもよい。

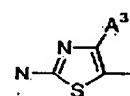
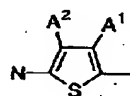
【0017】環Aがベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環の場合、置換基として炭素数1～8のアルキル基もしくはアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルコキシカルボニルアミノ基を有していてもよい。環Aが一般式 (II) 及び (III)

【0018】

【化5】

一般式 (II)

一般式 (III)



【0019】から選ばれるヘテロ環を表す場合、 A^1 は水素原子、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐鎖状の置換されてもよいアルキル基、置換基として炭素数1～8のアルキル基もしくはアルコキシ基、ハロゲン原子、フッ素置換アルキル基を有してもよいフェニル基を表し、 A^2 は水素原子、シアノ基を表し、 A^3 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐鎖状の置換されてもよいアルキル基、置換基として炭素数1～8

のアルキル基もしくはアルコキシ基、ハロゲン原子、フッ素置換アルキル基を有してもよいフェニル基を表す。

【0020】上記置換アルキル基としては、置換アルキル基の全体の炭素数として、2～25、中でも2～20であるのがよく、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基等のヒドロキシ置換アルキル基；ベンジル基、p-クロロベンジル基、2-フェニルエチル基等のフェニル置換アルキル基；2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-(n)プロポキシエチル基、2-(iso)プロポキシエチル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル基、3-メトキシプロピル基、2-メトキシプロピル基、4-メトキシブチル基、3-メトキシブチル基、2, 3-ジメトキシプロピル基、2, 2-ジメトキシエチル基等のアルコキシ置換アルキル基；2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-(2-エトキシエトキシ)エチル基、2-(2-(n)プロポキシエトキシ)エチル基、2-(2-(n)ブトキシエトキシ)エチル基、2-{2-(2-エチルヘキシルオキシ)エトキシ}エチル基等のアルコキシアルコキシ置換アルキル基；2-フェネチルオキシエチル基、2-ベンジルオキシエチル基等のアラルキルオキシ置換アルキル基；2-アセチルオキシエチル基、2-プロピオニルオキシエチル基、2-トリフルオロアセチルオキシエチル基等のアシルオキシ置換アルキル基；2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基等のアルコキシカルボニル置換アルキル基；フルフリル基、テトラヒドロフルフリル基等のヘテロ環置換アルキル基；2-アリルオキシエチル基等のアルケニルオキシ置換アルキル基；2-フェノキシエチル基、2-(p-クロロフェノキシ)エチル基等のアリールオキシ置換アルキル基等が挙げられる。

【0021】また、非置換のアルキル基としては、炭素数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、具体的には、エチル、i-プロピル、n-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、ペンチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル等が挙げられる。また、アルケニル基としては、上記のアルキル基と同じ炭素数のものであって少なくとも1つの2重結合を有するものが挙げられる。

【0022】上記置換アルコキシ基としては、置換アルコキシ基の全体の炭素数として、2～25、中でも2～20であるのがよく、2-ヒドロキシエトキシ基、2-ヒドロキシプロポキシ基、3-ヒドロキシプロポキシ基、4-ヒドロキシブトキシ基等のヒドロキシ置換アルコキシ基；ベンジルオキシ基、p-クロロベンジルオキシ基、2-フェニルエトキシ基等のフェニル置換アルコキシ基；2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-(n)プロポキシエトキシ基、2-(iso)プロポキシエトキシ基、3-メトキシプロポキシ

基、4-メトキシブトキシ基、3-メトキシブトキシ基、2, 3-ジメトキシプロポキシ基、2, 2-ジメトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基；2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ基、2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ基、2-(2-(n)プロポキシエトキシ)エトキシ基、2-(2-(n)ブトキシエトキシ)エトキシ基、2-(2-(2-エチルヘキシルオキシ)エトキシ)エトキシ基等のアルコキシアルコキシ置換アルコキシ基；2-フェネチルオキシエトキシ基、2-ベンジルオキシエトキシ基等のアラルキルオキシ置換アルコキシ基；2-アセチルオキシエトキシ基、2-プロピオニルオキシエトキシ基、2-トリフルオロアセチルオキシエトキシ基等のアシルオキシ置換アルコキシ基；2-メトキシカルボニルエトキシ基、2-エトキシカルボニルエトキシ基等のアルコキシカルボニル置換アルコキシ基；フルフリルオキシ基、テトラヒドロフルフリルオキシ基等のヘテロ環置換アルコキシ基；2-アリルオキシエトキシ基等のアルケニルオキシ置換アルコキシ基；2-フェノキシエトキシ基等のアリールオキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。

【0023】また、非置換のアルコキシ基としては、炭素数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルコキシ基、具体的には、メトキシ、エトキシ、i-プロポキシ、n-プロポキシ、n-ブトキシ、i-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、n-オクチルオキシ、n-デシルオキシ、n-ドデシルオキシ等の基が挙げられる。

【0024】上記シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数6以下程度の置換基を有していてもよい炭素数5～10のシクロアルキル基等が挙げられる。上記置換フェニル基としては、炭素数1～8の直鎖状及び分岐鎖状のアルキル基；炭素数1～8の直鎖状及び分岐鎖状のアルコキシ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；トリフルオロメチル基等のフッ原子により置換された炭素数1～8のアルキル基等が挙げられる。

【0025】 R^1 、 R^2 で特に有利なものとしては、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基；炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アリルオキシ基等で置換された炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基；テトラヒドロフルフリル基で置換された炭素数1～10のアルキル基；アリル基；シクロヘキシル基；フェニル基；炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基等で置換されたフェニル基等が挙げられる。

【0026】 R^1 、 R^2 が置換フェニル基である場合、置換基は1～3個の範囲で任意の置換基が組み合わされ

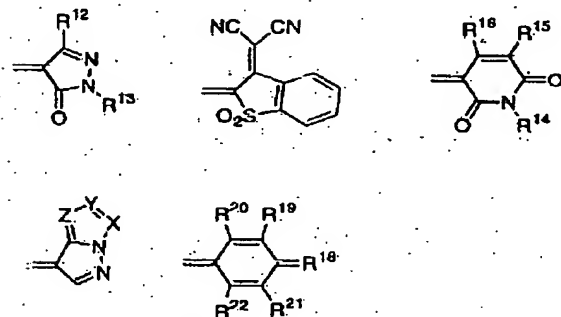
ていてもよい。R⁰、R³、R⁴の電子吸引基で特に有利なものとしてはシアノ基、COOR⁵基、CR⁹= (C N)₂基等が挙げられる。この場合、R⁵としては炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基；炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アリルオキシ基等で置換された炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基；アリル基；シクロヘキシル基；フェニル基；炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基又はアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基等で置換されたフェニル基等が挙げられる。R⁹としては水素原子、シアノ基、フェニル基等が挙げられる。

【0027】R³、R⁴が隣接する炭素原子と共に結合して環を形成する基を表す場合、特に有利なものとしては、

【0028】

【化6】

一般式 (ロ)



【0029】から選ばれる環が挙げられ、式中R¹²としては炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルコキシアルコキシ基；フェニル基、フェノキシ基、アリルオキシ基等で置換された炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基；置換基として炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基又はアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基等を有していてもよいフェニル基；炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐鎖状で置換されていてもよいアルキルアミノ基が挙げられる。R¹³、R¹⁴としては、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はアルケニル基；炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、アリルオキシ基等で置換された炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基；テトラヒドロフリル基で置換された炭素数5～10のアルキル基；アリル基；シクロヘキシル基；フェニル基；炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐

鎖状のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基等で置換されたフェニル基等が挙げられる。R¹⁵としてはシアノ基が特に有利である。R¹⁶としては水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

【0030】X、Y、Zとしては窒素原子あるいはC-R²³基（但し、R²³は水素原子、シアノ基、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基又はアルコキシ基、シクロヘキシル基、置換基として炭素数1～4のアルキル基もしくはアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基を有してもよいフェニル基もしくはフェノキシ基を表す）が挙げられる。

【0031】R¹⁸としては酸素原子あるいはC(CN)₂が挙げられ、R¹⁹としては炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐鎖状で置換されていてもよいアルキル基、アルキルカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、シクロアルキルカルボニルアミノ基、置換されていてもよいフェニルカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基が挙げられる。R²⁰としては水素原子、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、フッ素原子、塩素原子が挙げられ、R²¹、R²²は水素原子、フッ素原子、塩素原子、炭素数1～8の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。R²¹、R²²は結合してベンゼン環、ピリジン環を形成する基であってもよい。

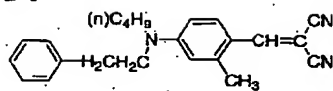
【0032】環Aとして特に有利なものとしては、置換基として炭素数1～4のアルキル基もしくはアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、又は、炭素数1～4のアルコキシカルボニルアミノ基を有していてもよいベンゼン環、ナフタレン環又はピリジン環；上記した一般式 (I) 及び (III) から選ばれるヘテロ環が挙げられる。この場合、A¹としては水素原子；炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基；置換基として炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基又はアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基を有してもよいフェニル基が挙げられる。A²としては水素原子、シアノ基が挙げられ、A³としては水素原子；塩素原子；炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基；置換基として炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基もしくはアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基を有してもよいフェニル基が挙げられる。

【0033】前記一般式 (I) で示される色素としては、下記に示されるものが具体的に挙げられるが、本発明はこれら色素に限定されるものではない。

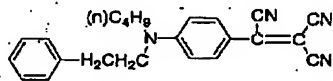
【0034】

【化7】

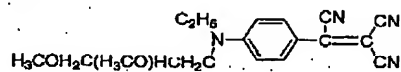
D-1



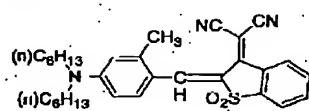
D-2



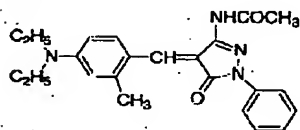
D-3



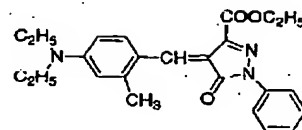
D-4



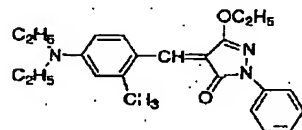
D-5



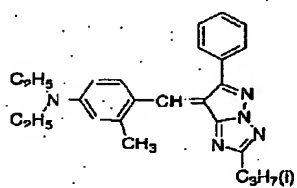
D-6



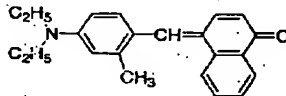
D-7



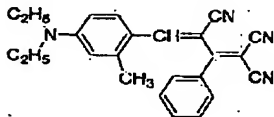
D-8



D-9

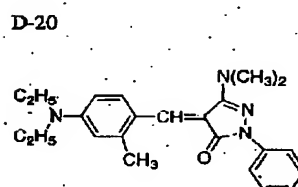
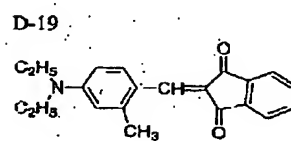
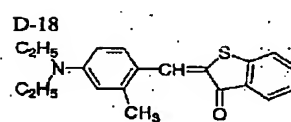
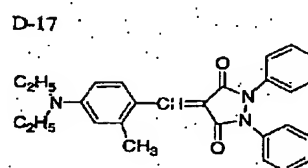
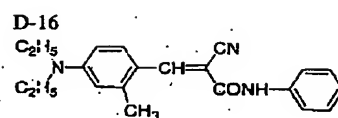
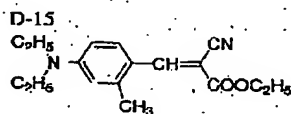
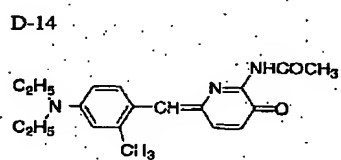
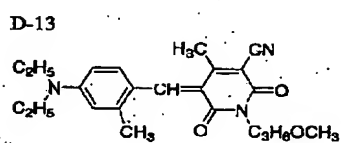
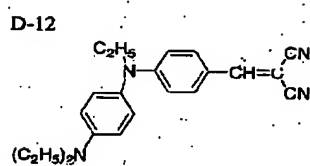
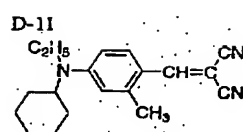


D-10



【0035】
【化8】

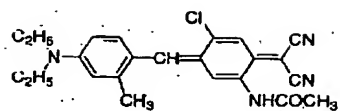
【0036】
【化9】



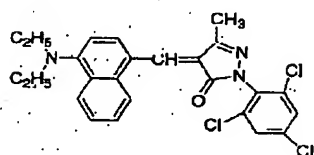
【0037】
【化10】

【0038】
【化11】

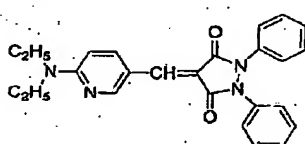
D-21



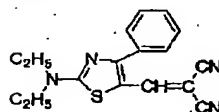
D-22



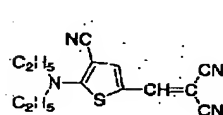
D-23



D-24



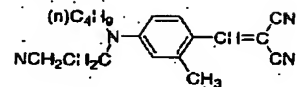
D-25



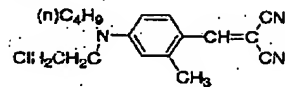
【0039】

【化12】

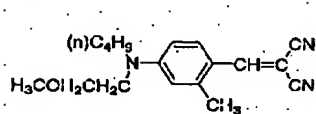
D-26



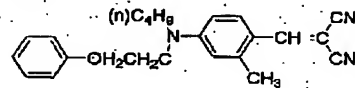
D-27



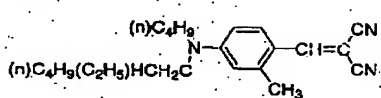
D-28



D-29

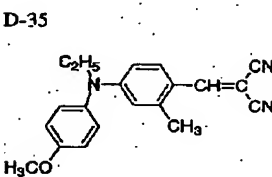
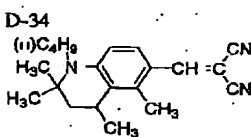
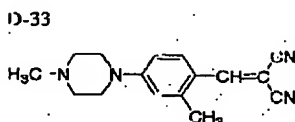
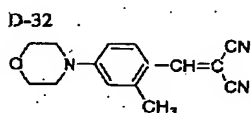
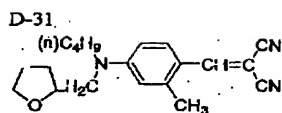


D-30



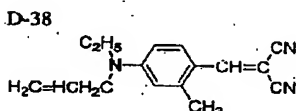
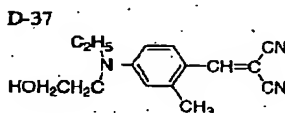
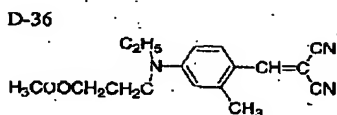
【0040】

【化13】



【0041】

【化14】



【0042】本発明の樹脂微粒子分散液の製造法は特に限定されず、乳化重合法、懸濁重合法さらにはミニエマルジョンまたはマイクロエマルジョン等の重合法により製造することができるが、粒度分布の制御の容易さから

乳化重合法で製造する方が好ましい。乳化重合法で本発明の樹脂微粒子分散液を製造するには、典型的には、水に対する溶解度が0.0001~10g/lであり、且つトルエンに対する溶解度が10~無限g/lであるアントラキノン染料を含有したモノマー（混合物でもよい）を界面活性剤の存在下、水または水を主体とする液中に分散し、これに水溶性の重合開始剤を加えて重合を行う。

【0043】本発明の樹脂微粒子分散液に含有されるラテックス樹脂は、従来より乳化重合で得られた樹脂が使用でき、樹脂を構成するモノマー（エチレン性単量体）として、好ましくは、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体又は共重合体（スチレン系樹脂）；酢酸ビニル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロピルケトン等のビニルケトン類の単独重合体又は共重合体（ビニル系樹脂）；エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類の単独重合体又は共重合体（オレフィン系樹脂）；エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂、及びこれらの非ビニル縮合系樹脂とビニル系単量体とのグラフト重合体などが挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0044】これらの樹脂の中でも、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、オレフィン系樹脂が好ましく、スチレンとアクリル酸ブチルとの共重合体、アクリル酸ブチル、ビスフェノールA・フマル酸共重合体、スチレンとオレフィンとの共重合体が特に好ましい。本発明の樹脂微粒子を製造するにあたっては、上記樹脂を構成するモノマーとメチン系染料を、乳化剤の存在下で乳化し、重合開始剤を添加して、定法に従って重合する。

【0045】乳化剤は、公知のカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤の中から選ばれ、2種以上を併用してもよい。カチオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルト

リメチルアンモニウムブロマイド等があげられる。

【0046】また、アニオン界面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等があげられる。さらに、ノニオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ノニルフェニルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル、モノデカノイルシヨ糖等があげられる。

【0047】重合開始剤は、乳化重合を行う場合には、水溶性または油溶性のものを用いる。例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム単独か、もしくはそれらと鉄三価イオン含有無機塩もしくは有機塩とのレドックス系を構築した開始剤系、他のレドックス系としては過酸化水素とアスコルビン酸を組み合わせたレドックス系の重合開始剤が好ましい。

【0048】メチン染料の含有量は樹脂微粒子中0.1重量%以上であり、用いるメチン染料の必要不可欠量にもよるが、バインダー樹脂100重量部に対して通常1~100重量部、好ましくは3~50重量部となるように用いられる。これらのメチン染料は、乳化重合の工程において乳化剤の存在下で水中に分散させたモノマーの油滴中に溶解して用いることにより、乳化重合により生成した樹脂微粒子に含有される。

【0049】乳化重合の工程において、メチン染料が重合体とともにミセル内へ移動することを考慮すると、僅かに水に対して溶解した方が良く、着色剤の水に対する溶解度は0.0001~10g/lが好ましく、0.001~5g/lが更に好ましい。また、乳化重合工程において、着色剤はモノマーの油滴中に溶解したほうが良く、トルエンに対する溶解度は5~無限g/lが好ましく、20~1000g/lが更に好ましく、30~300g/lが特に好ましい。

【0050】上記樹脂微粒子の体積平均粒径は、樹脂の周りに存在する界面活性剤の層を含めて200nm以下であり、好ましくは120nm以下、更に好ましくは80nm以下、特に70nm以下である。体積平均粒径が上記範囲より大きいと自己組織化が発現しにくくなる。樹脂微粒子の体積平均粒径の下限は、界面活性剤の層が存在することから考えて通常5nmであるが、体積平均粒径が著しく小さいと、分散液中の樹脂を使用する目的の場合に樹脂の割合が少なくなりすぎるので、10nm以上が好ましい。なお、平均粒径は、光ドップラー式粒度分布計（日機装社製「MICROTRAC粒度分布計」）で測定できる、もしくは樹脂微粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）（例えば、日立H-9000NA）で撮影し、その写真を画像解析することにより測定する

ことができる。

【0051】また樹脂微粒子分散液の固形分濃度は、通常10~50%であり、用途に応じて適宜希釈して使用できる。上記までに記載したメチン系染料含有樹脂微粒子分散液は、厚さ約60μmの再生紙（コクヨ（株）品番「ヒ-501N」）の上に、樹脂微粒子分散液を0.5mlを滴下し、5分間経過した後の透過する水分量が1mg以下であることが好ましい。

【0052】また、自己組織化の発現を容易にするためには、粒度分布が小さく、かつ粒子の形が同じであることが好ましいので、樹脂微粒子の体積平均粒径（DV）と個数平均粒径（DN）との関係が、 $1 \leq DV/DN \leq 1.5$ であることが好ましく、 $1 \leq DV/DN \leq 1.4$ であることが更に好ましく、 $1 \leq DV/DN \leq 1.3$ であることが特に好ましい。

【0053】さらに詳細な実用例としては樹脂微粒子がメチン系染料として油溶性染料であった場合、水系塗料用インク、高解像度を達成しうるプリンター用インクなどにも用いる事が可能な樹脂微粒子分散液となる。上記の樹脂分散液を塗料として使用する場合、水性のバインダー樹脂を添加して使用することが出来る。水性バインダー樹脂としては例えば、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどの水溶性樹脂、アクリル系エマルジョン、酢酸ビニル系エマルジョン、スチレン系エマルジョン、エポキシ樹脂系エマルジョン、ウレタン樹脂系エマルジョン、シリコン樹脂系エマルジョン、フッ素樹脂系エマルジョン、ゴムラテックス、ポリオレフィン樹脂系エマルジョンなどの樹脂のエマルジョン液などが挙げられる。更に必要に応じて水混和性の溶媒、界面活性剤、粘度調製剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、防霉剤、乾燥防止剤などを添加して使用することもできる。溶剤及び界面活性剤としてはインクで示した物と同じ物が挙げられる。

【0054】また、上記の樹脂分散液をインクとして使用する場合、そのままでもインクとして用いることが出来るが、更に必要に応じて水混和性の溶媒、界面活性剤、粘度調製剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、防霉剤、乾燥防止剤などを添加して使用することもできる。溶剤としては例えば、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレンウリコールモノアリルエーテル、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、チオジエタノール、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどが挙げられ、界面活性剤としては公知のカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤の中から選ばれ、2種以上を併用してもよい。

【0055】カチオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド等があげられる。また、アニオン界面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、等の脂肪酸石けん、硫酸ドデシルナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等があげられる。

【0056】さらに、ノニオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルポリオキシエチレンエーテル、ヘキサデシルポリオキシエチレンエーテル、ノニルフェニルポリオキシエチレンエーテル、ラウリルポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンモノオレアートポリオキシエチレンエーテル、モノデカノイルショ糖等があげられる。

【0057】これらのインクはインクジェット記録用、筆記具用、印刷用などに使用できるが、特にインクジェット記録用に好適である。

(モノマー類)

スチレン	79部
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
トリクロロブロメタン (TCBM)	0.5部
メルカプトエタノール (MPE)	0.01部

(油性染料)

前記D-1の化合物	14部
-----------	-----

(乳化剤水溶液)

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム10%水溶液	8部
脱塩水	18部

(重合開始剤)

8%過酸化水素水溶液	10.6部
8%アスコルビン酸水溶液	10.6部

重合反応終了後冷却し、黄色の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の固形分濃度は19.3%であり、収率は97%であった。

【0061】この結果、体積平均粒子径は72nm、DV/DN=1.2であった。この樹脂微粒子分散液0.5mlを6枚重ねた再生紙(コクヨ(株) 品番「ヒ-501N」)上にピペットで置き、5分間放置したが、滲むこともなく、かつ上から2枚目の紙に黄色が着色することなく、樹脂微粒子中の水は再生紙を透過しなかった。

【実施例2】

(メチン染料内包樹脂微粒子分散液の作製) 攪拌装置、

(モノマー類)

スチレン	79部
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
トリクロロブロメタン (TCBM)	0.5部

【0058】

【実施例】以下実施例として、メチン染料内包樹脂微粒子分散液の作製の具体例を示すが、本発明は、その要旨を越えない限り、これら実施例に限定されるものではない。なお、以下において「部」は、「重量部」を表わす。

【実施例1】

(メチン染料内包樹脂微粒子分散液の作製) 攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に以下の量の10%N-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(S-DBS)水溶液5部、脱塩水421部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温した。

【0059】その後、下記のモノマー類に油性染料(前記D-1の化合物)を溶解し、乳化剤水溶液に分散した。そして、90℃に昇温した乳化液に重合開始剤を添加し、6.5時間乳化重合を行った。

【0060】

【表1】

スチレン	79部
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
トリクロロブロメタン (TCBM)	0.5部
メルカプトエタノール (MPE)	0.01部
(油性染料)	
前記D-1の化合物	14部
(乳化剤水溶液)	
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム10%水溶液	8部
脱塩水	18部
(重合開始剤)	
8%過酸化水素水溶液	10.6部
8%アスコルビン酸水溶液	10.6部
加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に以下の量の10%N-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(S-DBS)水溶液12部、脱塩水383部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温した。	

【0062】その後、下記のモノマー類に油性染料(前記D-2の化合物)を溶解し、乳化剤水溶液に分散した。そして、70℃に昇温した乳化液に重合開始剤を添加し、5時間乳化重合を行った。

【0063】

【表2】

メルカプトエタノール (MPE)	0.01部
(油溶性染料)	
前記D-2の化合物	2部
(乳化剤水溶液)	
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム10%水溶液	8部
脱塩水	18部
(重合開始剤)	
8%過酸化水素水溶液	10.6部
8%アスコルビン酸水溶液	10.6部

重合反応終了後冷却し、赤色系の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の固形分濃度は17.6%であり、収率は88%であった。

【0064】この結果、体積平均粒子径は23nm、 $DV/DN=1.2$ であった。この樹脂微粒子分散液0.5mlを6枚重ねた再生紙(コクヨ(株) 品番「ヒ-501N」)上にピペットで置き、5分間放置したが、滲むこともなく、かつ上から2枚目の紙に赤系色が着色することなく、樹脂微粒子中の水は再生紙を透過しなかった。

【実施例3】

(メチン染料内包樹脂微粒子分散液の作製) 攪拌装置、
(モノマー類)

スチレン	79部
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
トリクロロプロモメタン (TCBM)	0.5部
メルカプトエタノール (MPE)	0.01部

(油溶性染料)

前記D-3の化合物 2部

(乳化剤水溶液)

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム10%水溶液	8部
脱塩水	18部

(重合開始剤)

8%過酸化水素水溶液	10.6部
8%アスコルビン酸水溶液	10.6部

重合反応終了後冷却し、赤色系の重合体分散液を得た。得られた重合体分散液の固形分濃度は13.4%であり、収率は67%であった。

【0067】この結果、体積平均粒子径は19nm、 $DV/DN=1.1$ であった。この樹脂微粒子分散液0.5mlを6枚重ねた再生紙(コクヨ(株) 品番「ヒ-501N」)上にピペットで置き、5分間放置したが、滲むこともなく、かつ上から2枚目の紙に赤系色が着色することなく、樹脂微粒子中の水は再生紙を透過しなかった。

【実施例4】(インク製造および評価の実施例)

上記実施例1で製造した染料含有樹脂微粒子分散液に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液および水をそれぞれ混合し、染料含有樹脂微粒子が10重量%、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが4重量%とな

加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に以下の量の10%N-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(S-DBS)水溶液12部、脱塩水383部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温した。

【0065】その後、下記のモノマー類に油溶性染料(前記D-3の化合物)を溶解し、乳化剤水溶液に分散した。そして、90℃に昇温した乳化液に重合開始剤を添加し、6.5時間乳化重合を行った。

【0066】

【表3】

るように調製した。この着色混合水溶液を桐山No.5C(1ミクロン)用紙を用い、窒素ガスにより加圧ろ過してインクを得た。

【0068】このインクをインクジェットプリンター機(エプソンPM-670C)のカートリッジに入れ、普通紙に印字テストパターンを印字した。その結果、印字物は、発色性に優れ、耐水性も顔料インク程度で優れており、且つ耐擦性に優れた印字物が得られた。

【比較例1】攪拌装置、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えたガラス製反応器に以下の量の10%N-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(S-DBS)水溶液12部、脱塩水383部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温した。

【0069】その後、下記のモノマー類に油溶性染料(下記化合物(A))を溶解し、乳化剤水溶液に分散し

た。そして、90℃に昇温した乳化液に重合開始剤を添加し、6.5時間乳化重合を行った。

【0070】

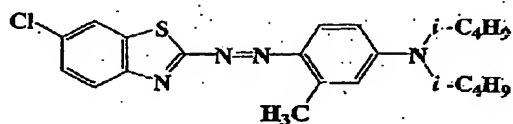
【表4】

(モノマー類)	
スチレン	79部
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
トリクロロブロメタン (TCBM)	0.5部
メルカプトエタノール (MPE)	0.01部
(油溶性染料)	
下記化合物 (A)	10部
(乳化剤水溶液)	
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム10%水溶液	8部
脱塩水	18部

【0071】

【化15】

化合物A



【0072】(重合開始剤)

8%過酸化水素水溶液

10.6部

8%アスコルビン酸水溶液 10.6部

重合中、化合物Aが溶解したモノマー類相と溶媒の水溶液相が分相していた。重合反応終了後冷却し、重合体分散液の固形分濃度を測定したが2%以下であり乳化重合で該染料の含有した着色微粒子を調製できなかった。

【0073】

【発明の効果】本発明により、水系塗料用インクや高解像度を達成しうるプリンター用インクに適用することができる染料含有樹脂微粒子分散液を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 根本 明史
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内

(72)発明者 村田 勇吉
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内

(72)発明者 石田 美織
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 4J011 AA05 PA22 PB25 PC06
4J038 BA011 CB011 CC021 CC081
CC091 CC092 CE051 CF031
CG141 CG161 CH031 CH041
CK002 CR072 DB001 DD001
DF001 DG001 EA011 GA09
KA08 KA20 MA08 MA10
4J039 AB02 AD01 AD03 AD06 AD07
AD08 AD10 AD11 AD17 AD23
AE04 AE05 AE06 AE07 AE08
BC49 BC50 BC51 BC53 BC55
BC73 BC74 BC76 BE02 BE22
CA06 GA24 GA27